

아프리카 툴립으로 제조한 soda 및 soda-AQ 펄프의 특성

이재성 · 송우용 · 신수정[†]

접수일(2015년 9월 15일), 수정일(2015년 10월 19일), 채택일(2015년 10월 21일)

Soda and Soda-AQ Pulps Properties from African Tulip Tree

Jai-Sung Lee, Woo-Yong Song and Soo-Jeong Shin[†]

Received September 15, 2015; Received in revised form October 19, 2015; Accepted October 21, 2015

ABSTRACT

To use the African tulip tree (*Spathodea campanulata*) as raw material for chemical pulping, soda and soda-AQ pulping was investigated. In chemical compositional analysis, lignin contents of African tulip (33.1%) was higher than other hardwood such as Yellow poplar (17.5%), Acacia (27.1%), or Eucalyptus (24.2%).

Soda or soda-AQ pulping with African tulip tree resulted in yield at 43.4–44.8% with 29.5–34.5 Kappa number, pulping condition with 20–22% active alkali. Kappa number of African tulip tree pulp was quite higher than other tropical hardwood (Eucalyptus or Accacia) with less yield due to higher lignin content in wood. Fiber length and width of pulp from African tulip tree was similar to Accacia pulp and shorter than eucalyptus pulp.

Keywords: African tulip, soda-AQ pulp, soda pulp, Kappa number

1. 서론

지속적인 생산이 가능한 사회를 위하여 무분별한 벌목을 제한하여 펄프 제지 산업에서 필요한 원료 공급에 제한을 받고 있다. 또한 펄프 제지 분야 외 다른 용도와와의 경쟁으로 펄프 제지 산업 원료 공급 문제가 발생할 수 있다. 계획적인 조림에 의한 지속적인 목재 생산, 또는 비목재 섬유를 이용하거나 버려지고 있는 자원을 이용함

으로 이런 문제를 해결할 수 있다. 중국과 인도에서 대 나무를 원료로 펄프¹⁾를 생산하고 있으며 벗짚을 원료로 하는 펄프,²⁾ 이집트의 사탕수수 부산물을 원료로 펄프^{3,4)} 제지 산업에 이용되고 있다.

도입종 또는 외래종은 고의적 또는 우연한 중 인간의 활동에 의해 그 기본의 분포 범위를 벗어난 생물종을 말한다. 외래종은 특정한 생태적 지위를 가지고 있으며, 이 지위가 생태적 빈자리에 자리매김 하거나, 기존의 토

• 충북대학교 목재종이과학과(Department of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Chungbuk, 361-763, Korea)

[†] 교신저자(Corresponding Author): E-mail: soojshin@cbnu.ac.kr

착종을 몰아냄으로써 생태계의 교란을 일으킨다. 국내에서는 황소개구리, 붉은귀 거북, 큰입배스, 뉴트리아가 위해 등급이 높은 외래종으로 생태계 보전에 큰 위협이 되고 있다. 아프리카 툴립(*Spathodea campanulata*)은 아프리카 원산의 관상용 조경 수종으로 동남아시아와 태평양 연안 국가에 도입 되었지만 폭발적인 침투능력으로 산림 생태계에 심각한 문제를 야기하고 있다. 해당 국가에서는 아프리카 툴립을 외래 침입종으로 지정하여 벌목, 제거하고 있으며, 그 처리용도에 대한 연구가 필요한 실정이다.⁵⁾

화학 펄프의 원료로 온대 활엽수가 주로 이용되어 왔지만 식재부터 벌목까지의 생육 기간이 길어 열대 속성 활엽수의 사용량이 증가하고 있다. 오스트레일리아와 동남아시아에서 유칼립투스나 아카시아를 조림하여 펄프 원료로 사용하고 있다.⁶⁾ 열대 활엽수는 온대 활엽수와 다르게 연륜 및 성장륜이 불분명하거나 인정되지 않는 특징이 있다. 이는 열대지방의 계절변화가 적기 때문에 연륜이 형성되지 않아 나타나는 현상이다. 또한 온대활엽수에서 발견되지 않는 실리카 등의 특수 함유물이 발견되는 특징이 있다.⁷⁾ 아카시아 수종은 영양이 적은 토양에서 잘 적응하는 수종으로 오스트레일리아 및 동남아시아의 열대 활엽수 조림에 많이 이용되고 있다. 조림된 아카시아는 원목으로 사용하기에는 좋지 않지만, 기존 펄프 원료로 사용되는 유칼립투스과 섬유 길이 및 폭이 비슷하여 오스트레일리아, 한국 등에서 유칼립투스 대체 원료로 연구, 사용되고 있다.⁸⁾

본 연구에서는 생태계 교란 외래 침입종 중 하나인 아프리카 툴립을 활용하여 아카시아와 유칼립투스과 같은 열대활엽수를 대체 할 펄프 원료로의 활용 가능성을 확인하고자 soda 및 soda-안트라퀴논 펄핑 방법을 활용하여 펄핑 특성을 확인하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 공시재료

인도네시아 Center for Pulp and Paper(CPP)에서 제공받은 아프리카 툴립을 칩으로 제조하여 실험에 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 펄프화 조건

펄핑 조건이 펄프에 미치는 영향을 확인하기 위해 온도와 활성알칼리, 안트라퀴논 첨가량을 변수로 펄핑을 진행하였다(Table 1). 반응 시 2시간 동안 온도를 상승시키고 1.5시간 동안 반응 온도를 유지하였다.

펄핑이 끝난 후 세척과정을 거쳐 흑액을 제거하고, 탈

Table 1. Pulping conditions of African tulip tree

No	Temperature (°C)	Active alkali (% as Na ₂ O)	Anthraquinone (% on chip)
1	165	22	0.0
2	165	20	0.1
3	170	22	0.1
4	170	20	0.1
5	170	20	0.2

수과정을 거친 후 수율을 측정 하였다. 해섬과 정선과정을 거친 후 화학 조성분석, 섬유 분석, 카파값 측정(Tappi 236 om-99)에 사용하였다.

2.2.2 화학조성 분석

목재의 화학적 조성 분석을 위하여 아세톤 추출물 함량 측정(Tappi 204 om-88), 끓는 물 추출물 함량 측정(Tappi 207 om-93), 산 불용성 및 가용성 리그닌 분석(Tappi 222 om-88 and Tappi Useful Method UM 250) 방법을 사용하여 분석하였다.

2.2.3 당 조성 분석

목재와 펄핑 조건 별 만들어진 펄프의 탄수화물 조성을 비교하기 위해 ¹H-NMR 분석을 실시하였다.⁹⁾ 시료에 72% 황산을 이용하여 30°C에서 1 h동안 1차 가수분해 후, 중수(D₂O)를 넣어 희석한 후 100°C에서 1 h동안 2차 가수분해를 실시하였다. 가수분해 후 rhamnose를 표준물질로 첨가하였고, 여과과정을 거쳐 여과액을 모아 Bruker사의 AVANCE NMR spectrometer(500 MHz) 기기를 이용하여 분석하였다. NMR 스펙트럼 상의 아노머성 수소 피크를 적분하여 탄수화물 조성을 분석하였다.¹⁰⁾

2.2.4 펄프의 섬유 특성 분석

섬유분석기(Morfi compact, techpap, France)를 사

용하여 펄핑 조건에 따른 각 섬유의 길이와 폭을 측정, 비교하였다.

2) 특히 가장 높은 헤미셀룰로오스 조성을 차지한 자일 로스의 양이 다른 수종과 비교 시 그 양이 적은 것을 확인하였다(Table 3).

3. 결과 및 고찰

3.1 아프리카 툴립의 화학조성분석

아프리카 툴립의 아세톤 추출물과 끓는 물 추출물의 함량은 각각 0.6%, 10.2%였고, 산 불용성 리그닌 농도는 33.1%로 백합나무(17.5%)¹²⁾와 유칼립투스(24.2%)¹²⁾ 및 열대산 아카시아(*A. mangium*)의 리그닌 농도(27.1%)¹³⁾ 보다 더 높게 나타났다(Table 2).

열대 활엽수재는 온대 활엽수재와 비교하여 리그닌 함량이 높으며, 특히 아프리카 툴립은 열대산 활엽수인 아카시아나 유칼립투스보다 리그닌 함량이 더 높게 나타났다. 높은 리그닌 함량은 아프리카 툴립이나 아카시아 등 열대산 활엽수재의 특징으로 생장 조건에서 기인한다고 알려져 있다.¹¹⁾

탄수화물 조성분석에서는 셀룰로오스를 구성하는 글루코스가 가장 많은 함량을 차지하고, 자일로스가 아프리카 툴립 내 헤미셀룰로오스의 주성분임을 확인 할 수 있었다(Table 3). 하지만 다른 수종과 비교했을 때 아프리카 툴립의 총 탄수화물의 양이 적게 나타났으며(Table

3.2 펄프화 조건에 따른 수율, 카파값 비교

아프리카 툴립의 펄핑 특성을 확인하기 위해 온도, 활성알칼리, 안트라퀴논 첨가량을 변인으로 5가지 조건에서 펄핑을 진행하였다(Table 4).

소다 펄핑(실험 조건 1)과 비교하여 소다-안트라퀴논 펄핑(실험 조건 2) 시행 시 수율 2.5%, 카파값이 30.8 감소하였다(Table 4). 총 알칼리가 2% 적게 사용되었지만 안트라퀴논의 첨가에 의해 약 4.6%의 리그닌이 더 제거되어 표백 후 펄프 수율은 실험조건 2의 경우가 더 높을 것으로 추정된다.

더 많은 리그닌 제거를 위하여 펄핑온도를 상승시켜 실험을 진행하였을 때(실험조건 3-5), 총 활성 알칼리의 농도와 안트라퀴논 첨가량의 변화에 따라 수율은 43.4-44.8%, 카파값은 29.5-34.5 범위로 나타났다. 이 결과를 온대 활엽수나 유칼립투스와 비교하였을 때, 백합나무와 유칼립투스는 활성 알칼리가 18%, AQ 0.1%, 유지시간은 30-40분으로 본 실험과 비교하여 활성 알칼리와 H-factor가 낮은 펄핑조건에서 수율이 50.9-51.9%, 카파값은 17.3-22.7로 보고되었다.¹²⁾ 반면 아

Table 2, Chemical composition of African tulip tree

	Acetone extract (%)	Hot-water extract (%)	Klason lignin (%)	Acid soluble lignin (%)	Poly saccharide (%)
African tulip tree	0.6	10.2	33.1	1.6	57.3
Yellow poplar ¹²⁾ (<i>L. tulipifera</i>)	2.5	16.0	17.5	-	66.0
Eucalyptus ¹²⁾	2.2	12.1	24.2	-	61.5
Acacia ¹³⁾ (<i>A. mangium</i>)	-	-	27.1	0.5	61.0

-: no data on reference.

Table 3, Composition of polysaccharide in African tulip tree

	Glucose (%)	Xylose (%)	Mannose (%)	Arabinose (%)	Galactose (%)
African tulip tree	45.2	7.3	1.4	0.5	3.0
Yellow poplar ¹⁴⁾ (<i>L. tulipifera</i>)	46.7	14.9	1.1	1.1	2.1
Eucalyptus ¹⁵⁾ (<i>E. grandis</i>)	46.5	14.2	0.9	1.5	1.4
Acacia ¹³⁾ (<i>A. mangium</i>)	48.0	10.9	1.0	0.2	0.6

Table 4. Soda, soda-AQ pulping characteristics of African tulip tree

No	Temperature (°C)	Active alkali (% as Na ₂ O)	Anthraquinone (% w/w on oven dry chip)	Yield (%)	Kappa number
1	165	22	0.0	58.0	77.0
2	165	20	0.1	55.5	46.2
3	170	22	0.1	44.8	31.7
4	170	20	0.1	43.4	34.5
5	170	20	0.2	43.5	29.5
A ^{a)}	170	18	0.1	51.9-51.3	22.5-17.3
B ^{b)}	170	18	0.1	51.4-50.9	22.7-21.4
C ^{c)}	170	14-20	0.1	33.7-45.4	17.7-32.3

^{a)}Yellow poplar (*L. tulipifera*)¹²⁾

^{b)}Eucalyptus¹²⁾

^{c)}Acacia (*A. auriculiformis*).¹⁶⁾

프리카 툴립은 활성 알칼리와 H-factor가 높은 조건에서 펄프화가 진행되었음에도 낮은 수율과 높은 카파값이 나타났으며 이는 아프리카 툴립의 높은 리그닌 함량과 낮은 자일란 함량으로 인한 것으로 생각된다. 아카시아의 경우 본 실험과 비슷하거나 높은 활성 알칼리와 H-factor 조건에서 수율은 33.7-45.4%, 카파값은 17.7-32.3으로¹⁶⁾ 아프리카 툴립과 비슷한 수준의 수율과 카파값이 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 따라서 아프리카 툴립을 원료로 펄프 공정에 적용할 때 아카시아를 사용하는 펄프 공정과 비교하여 공정 상 유리함이 발생할 것으로 생각된다.

3.3 아프리카 툴립 펄프 특성 비교

소다펄프와 소다 안트라퀴논 펄프의 섬유 길이는 0.63 mm, 0.61 mm로 측정되었으며 폭은 18.7 μm로 동일한 폭을 가짐을 확인하였다(Table 5).

아프리카 툴립 펄프의 섬유 길이는 백합나무 및 다른 활엽수에 비해 길이가 짧지만 열대수종인 유칼립투스나 아카시아 수종을 원료로 한 펄프의 섬유 길이와 비슷한 결과를 나타냈다. 백합나무는 섬유 길이가 0.83-0.90 mm, 섬유 폭은 18.3-18.4 μm로 아프리카 툴립과 비교하여 섬유폭은 비슷하지만 섬유 길이가 긴 것을 확인할 수 있다.¹²⁾ 아카시아는 섬유 길이가 0.66 mm, 섬유 폭은 18.5 μm로 아프리카 툴립과 비슷한 섬유 길이, 폭을 나타냈다. 이러한 결과를 통해 기존의 아카시아 펄프가 사용되는 제지공정에 아프리카 툴립펄프를 사용할 수 있을 것으로 생각된다.¹⁷⁾

아프리카 툴립을 원료로 소다펄프와 소다-안트라퀴논 펄프의 탄수화물의 조성을 비교하였다. 안트라퀴논

Table 5. Fiber morphological properties of African tulip tree soda, soda-AQ pulp

	Fiber length (mm)	Fiber width (μm)
African tulip soda pulp	0.63	18.7
African tulip soda-AQ pulp	0.61	18.7
Acacia pulp (<i>A. dealbata</i>) ¹⁷⁾	0.66	18.5
Eucalyptus pulp (<i>E. globulus</i>) ¹⁷⁾	0.72	16.5

Table 6. Composition of polysaccharide in African tulip tree soda, soda-AQ pulp

	Glucan (%)	Xylan (%)	Mannan (%)	Galactan (%)
African tulip soda pulp	74.93	6.98	0.90	1.65
African tulip soda-AQ pulp	74.81	10.17	1.23	3.18

첨가 시 소다 펄프보다 소다-안트라퀴논펄프에서 헤미셀룰로오스를 구성하는 자일란, 만난, 갈락탄의 비율이 더 높게 나타났지만, 수율과 카파값을 고려하였을 때 소다-안트라퀴논 펄프의 글루칸 수율도 증가하는 것을 확인할 수 있다(Table 4, 6).

4. 결론

아프리카 툴립을 원료로 온도, 활성알칼리, 안트라퀴논 첨가량에 따른 펄프 특성을 확인하고자 하였다. 실험

조건 중 가장바람직한 펄프화 조건은 170℃에서 안트라퀴논을 0.2%(w/w on oven dry chip) 첨가한 조건으로, 수율은 43.5%, 카파값은 29.5을 나타냈다. 종이의 특성에 영향을 주는 섬유형태는 다른 열대수종인 아카시아나 유칼립투스과 비슷한 특성을 가지고 있어 아프리카 톨립을 활용한 펄프화법 연구를 통해 생태계를 보호하며, 열대산 활엽수를 대체할 새로운 펄프원료로 사용가능할 것으로 생각된다.

Literature Cited

- Zaho, G., Lai, R., Li, X., He, B., and Greischik, T., Replacement of softwood kraft pulp with ECF bleached bamboo kraft pulp in fine paper, *BioResources* 5(3):1733-1744 (2010).
- Junfeng, L., Runqing, H., Yanqin, S., Jingli, S., Bhattacharya, S. C., and Salam P. A., Assessment of sustainable energy potential of non-plantation biomass resources in China, *Biomass and Bioenergy* 29(3):167-177 (2006).
- Nakhla, D. A. and Hagggar, S. E., A proposal to environmentally balanced sugarcane industry in Egypt, *International Journal of Agricultural Policy and Research* 2(9):321-328 (2014).
- Khristova, P., Kordsachia, O., Patt, R., Karar, I., and Khider, T., Environmentally friendly pulping and bleaching of bagasse, *Industrial Crops and Products* 23(2):131-139 (2006).
- Invasive plant fact sheets, Pacific Islands Area Technical Notes, Natural Resources Conservation Service, pp. 35-36 (2011).
- Logan, A. F., Australian acacias for pulpwood, In *Proceedings of an International Workshop on "Australian Acacias in Developing Countries"*, ACIAR Proceedings 16, Australian Centre for International Agricultural Research, Canberra, pp. 89-94 (1987).
- Kukachka, B. F., Properties of imported tropical woods, *Research Papers United States Forest Products Laboratory FPL 125* (1970).
- Jagan, M. S., Sabina, R., and Rubaiyat, A., Alkaline pulping and bleaching of *Acacia auriculiformis* grown in Bangladesh, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry* 32(4):339-347 (2008).
- Lee, J.-S. and Shin, S.-J., Chlorine dioxide bleaching properties of sugarcane bagasse pulp and oil palm trunk pulp, *Journal of Korea TAPPI* 47(4):13-20 (2015).
- Shin, S.-J. and Cho, N.-S., Conversion factors for carbohydrate analysis by hydrolysis ¹H-NMR spectroscopy, *Cellulose* 15(2):255-260 (2008).
- Rana, R., Langenfeld-Heyser, R., Finkeldey, R., and Polle, A., FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of *Dipterocarpaceae*, *Wood Science and Technology* 44(2):225-242 (2010).
- Sung, Y.-J., Lee, J.-W., Kim, S.-B., and Shin, S.-J., Comparison of the soda-anthraquinone pulping properties between imported eucalyptus mixture chips and domestic yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) chips, *Journal of Korean TAPPI* 10(3):22-27 (2010).
- Pinto, P. C., Evtuguin, D. V., and Neto C. P., Chemical composition and structural features of the macromolecular components of plantation *Acacia mangium* wood, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53(20):7856-7862 (2005).
- Jung, Y. J., Choi, M. S., Kim, S. J., Jeong, M. J., Kim, Y. W., Woon, B. T., Yeo, J. K., Shin, H. N., Goo, Y. B., Ryu, K. O., Karigar, C. S., and Yang, J. K., Enzymatic hydrolysate from non-pretreated biomass of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) is an alternative resource for bioethanol production, *Journal of Korean Forest Society* 99(5):744-749 (2010).
- Alves, E. F., Bose, S. K., Francis, R. C., Collette, J. L., Lakovlev, M., and Heiningen,

- A. V., Carbohydrate composition of eucalyptus, bagasse and bamboo by a combination of methods, *Carbohydrate Polymers* 82:1097–1101 (2010).
16. Jahan, M. S., Sabina, B., and Rubaiyat, A., Alkaline pulping and bleaching of *Acacia auriculiformis* grown in Bangladesh, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry* 32:339–347 (2008).
17. Santos, A. J. A., Anjos, O., and Simoes, R., Papermaking potential of *Acacia dealbata* and *Acacia melanoxylon*, *Appita Journal* 59(1):58–64 (2006).